

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/056757 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 263/10,  
263/20, 265/14Overijse (BE). MACKENROTH, Wolfgang [DE/DE]; Im  
Röhrich 77, 67089 Bad Dürkheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/014186

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Dezember 2003 (13.12.2003)(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 60 093.7 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): SOHN, Martin  
[DE/DE]; Neudorfstr.8a, 68229 Mannheim (DE).  
STROEFER, Eckhard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9,  
68163 Mannheim (DE). NEVEJANS, Filip [BE/BE];  
Aststraat 32, B-9170 St.Gillis-Waas (BE). PENZEL,  
Ulrich [DE/DE]; Winzergasse 12, 01945 Tettau (DE).  
PALLASCH, Hans-Jürgen [DE/DE]; Neugasse 23 b,  
67169 Kallstadt (DE). SANDER, Michael [DE/DE];  
Sachsenweg 10, 67117 Limburgerhof (DE). SCHWARZ,  
Hans, Volkmar [DE/BE]; Kloosterstraat 34, B-3090

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING ISOCYANATES OUT FROM A REACTION MIXTURE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENUNG VON ISOCYANATEN AUS EINEM REAKTIONSGEMISCH

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing isocyanates by reacting amines with phosgene inside a reactor fol-  
lowed by separating the isocyanate out from the reaction mixture exiting the reactor and purifying this isocyanate. The invention  
is characterized in that the isocyanate is separated out and purified in a column with a top pressure of 1 to 950 mbar, preferably 5  
to 50 mbar, particularly preferred 10 to 20 mbar, with a bottom temperature of 90 to 250 °C, preferably 120 to 170 °C, particularly  
preferred 130 to 150 °C, and that the pure isocyanate flow is withdrawn in liquid or gaseous form, preferably in a side-stream of the  
column.(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Ami-  
nen mit Phosgen in einem Reaktor und die nachfolgende Abtrennung und Reinigung des Isocyanats aus der den Reaktor verlassenden  
Reaktionsmischung, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung und Reinigung des Isocyanats in einer Kolonne bei einem Kopf-  
druck von 1-950 mbar, bevorzugt 5-50 mbar, besonders bevorzugt 10-20 mbar, und einer Sumpftemperatur von 90-250°C, bevorzugt  
120-170°C, besonders bevorzugt 130-150°C, durchgeführt wird, und daß der Rein-Isocyanat-Strom flüssig oder gasförmig bevorzugt  
in einem Seitenabzug der Kolonne abgenommen wird.

WO 2004/056757 A1

## Verfahren zur Abtrennung von Isocyanaten aus einem Reaktionsgemisch

### 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Reinigung von Isocyanaten aus einem Reaktionsgemisch in der Herstellung von aromatischen oder aliphatischen Isocyanaten. Bei den aromatischen Isocyanaten sind dies bevorzugt Methylen-di(phenylisocyanat) (MDI) und Toluylen-diisocyanat (TDI), bei den aliphatischen Hexamethylen-diisocyanat (HDI) und Isophorandiisocyanat (IPDI).

Die kontinuierliche Herstellung von organischen Isocyanaten durch Reaktion von primären organischen Aminen mit Phosgen ist vielfach beschrieben und wird im großtechnischen Maßstab durchgeführt (s. z.B. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, and 7 (Polyurethane), 3. neubearbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München-Wien, S. 76ff (1993)). Insbesondere die aromatischen Isocyanate TDI (Toluylen-diisocyanat) und MDI (Methylen-diphenyl-diisocyanat) bzw. PMDI (Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat) sowie die aliphatischen Isocyanate HDI (Hexamethylen-diphenyl-diisocyanat) und Isophorondiisocyanat (IPDI) werden großtechnisch hergestellt.

Die Herstellung von Isocyanaten aus den entsprechenden Aminen durch Phosgenierung erfolgte bisher zumeist in Rührkesseln, wie beispielsweise in DE-A-1468445 beschrieben, in Rührkesselkaskaden, wie beispielsweise in DE-PS 844896 beschrieben, in mit Füllkörpern gefüllten Reaktionssäulen oder Reaktionskolonnen, wie beispielsweise in WO 99/5428, und DE-A-2112181 beschrieben oder in ungefüllten Kolonnen. Oftmals ist eine Kreislauffahrweise erforderlich, um genügend Verweilzeit für einen vollständigen Umsatz bei begrenztem Reaktionsvolumen (Holdup) zu schaffen. Da die Reaktion von Amin und Phosgen in der Flüssigphase sehr schnell ist, wird für die erste Reaktionsstufe häufig ein Mischreaktor mit einer hohen Scherung des durch die Mischeinrichtung geführten Reaktionsstroms eingesetzt. Zu den bekannten Mischaggregaten gehören vor allem Düsen wie die Ringsschlitzdüse, Ringlochdüsen, Glatstrahlmischdüsen, Fächerstrahldüsen, Winkelstrahlkammerdüsen, Dreistromdüsen, Gegenstrommischkammern, Staudüsen und Venturimischdüsen.

Die Isocyanatsynthese erfolgt häufig in der ersten Stufe bei sehr tiefer und in der zweiten bei deutlich höherer Temperatur in einem Verweilzeitapparat. Dieses Verfahren wird häufig als Kalt-Heiß-Phosgenierung bezeichnet. Eine Beschreibung findet sich beispielsweise in W. Siefken, Liebigs Analen der Chemie 562

(1949), Seite 96. Zuerst wird bei tiefer Temperatur, zumeist bei 0°C oder Raumtemperatur, maximal 60°C, eine Suspension der Zwischenprodukte Carbamoylchlorid und Aminhydrochlorid hergestellt, die dann bei höheren Temperaturen, zumeist 100 bis 200°C, in einem Verweilzeitapparat zum Isocyanat umgesetzt wird. Solche zweistufige Verfahren werden in Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Band 7 (Polyurethane), 3. neubearbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München-Wien, S. 76ff (1993), und beispielsweise in den Patentschriften DE 2058032, DE 2153268 und DE 2908703 beschrieben.

Als Verweilzeitapparate können die für die Herstellung der Isocyanate üblichen und bekannten, oben beispielhaft aufgeführten Reaktoren eingesetzt werden.

Die Herstellung der Isocyanate erfolgt zumeist in Lösung. Als Lösungsmittel für die Herstellung der Isocyanate werden vorzugsweise chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Dichlorbenzol, Chlorbenzol, Trichlorbenzol oder aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Benzol, Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan, Biphenyl, Ketone wie 2-Butanon, Methylisobutylketon, Ester wie Diethylisophthalate, Ethylacetat, Butylacetat, Nitrile wie Acetonitril, oder Sulfolan u.a. verwendet.

Nach erfolgter Reaktion wird das in der Regel leichter als das Isocyanat siedende Lösungsmittel vom Isocyanat und einem eventuellen Rückstand abgetrennt und destillativ aufgearbeitet. Im Falle von Toluyldiisocyanat (TDI) erfolgt anschließend eine destillative Abtrennung des Isocyanats vom Rückstand und eine Reindestillation des Isocyanats oder eine Reinigung durch Kristallisation. (wird im Falle von TDI u.a. von Wettbewerbern auch gemacht. Wir sollten nicht zu offensichtlich zeigen, daß wir Destillation ausüben). Es können außerdem weitere Trennoperationen durchgeführt werden, um im Falle von TDI, oder MDI das Isomerengemisch oder im Falle von MDI das Oligomerengemisch in einzelne Fraktionen mit unterschiedlicher Isomeren- und Oligomerenzusammensetzung zu erzeugen.

Das bei der Umsetzung von aliphatischen oder aromatischen Aminen mit Phosgen zu den entsprechenden Isocyanaten anfallende Gemisch aus Phosgen und Chlorwasserstoff, das noch mehr oder weniger große Mengen Lösungsmittel enthalten kann, wird in der Regel in den meist gasförmig anfallenden Chlorwasserstoff und ein in der Regel flüssig anfallendes Gemisch aus Phosgen und gegebenenfalls

Lösungsmittel aufgetrennt. Das Phosgen bzw. Phosgen-Lösungsmittelgemisch wird dann in die Reaktion zurückgeführt.

In US 3410888 wird ein Verfahren zur Isolierung eines aromatischen Diisocyanats aus einer Reaktionsmischung beschrieben, wobei das Isocyanat zwei Phenylkerne besitzt und die Isocyanatgruppen an Kohlenstoffatomen unterschiedlicher Phenylkerne gebunden sind. Dies betrifft 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) sowie Mischungen dieser Isomere oder Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanat (PMDI). Das dort beschriebene Verfahren umfaßt die Schritte erstens der Reaktion eines entsprechenden aromatischen Diamins mit Phosgen und der destillativen Abtrennung eines Teils des so hergestellten aromatischen Isocyanats im Zuge der Lösungsmittelabtrennung, zweitens der Überführung des Destillationsrückstandes (Sumpfproduktes) in eine zweite Destillationseinrichtung, die als Gefäß ausgestaltet ist, über dessen innere Oberfläche der Rückstand als dünner Film verteilt ist und dessen Temperatur und Druck ausreichend sind, um eine Verdampfung des Isocyanats zu bewirken, und drittens der Entnahme des Dampfes aus dieser zweiten Destillationseinrichtung, der im wesentlichen reich an Isocyanat ist. Der Dampf wird kondensiert und das Isocyanat gelagert. Als mögliche Destillationseinrichtung werden beispielsweise Kletterfilmverdampfer oder Fallfilmverdampfer genannt. Das gewählte Lösungsmittel in der Isocyanatsynthese hat üblicherweise einen niedrigeren Siedepunkt als das Isocyanat, er ist bevorzugt mindestens 30°C niedriger. Bei einer kleineren Siedepunktsdifferenz wird allerdings in der Lösungsmittelabtrennung ein Teil des hergestellten Isocyanats zusammen mit dem Lösungsmittel mitabgetrennt. Daran schließt sich die Destillation des als Rückstand erhaltenen Rohisocyanats im Dünnschichtverdampfer an. Die teilweise Abtrennung des Isocyanats in der Lösungsmittelabtrennung hat den Vorteil, dass unerwünschte Mittelsieder, gegebenenfalls gefärbte Verunreinigungen oder Komponenten, deren Siedepunkt zwischen dem des Isocyanats und dem Lösungsmittel liegt, in der Lösungsmittelabtrennung mit abgetrennt werden. Die Mischung aus dem teilweise abgetrennten Isocyanat und dem Lösungsmittel wird dann wieder als Einsatzstoffstrom der Lösungsmittelabtrennung zugeführt, oder sie wird in einer separaten Verdampfung oder fraktionierten Destillation zur Aufkonzentration des Isocyanats zugeführt. Letzteres wird dann als Feed in die Lösungsmittelabtrennung rezykliert.

Nachteilig an diesem Verfahren ist die teilweise Abtrennung des Isocyanats in der Lösungsmittelabtrennung, die eine zusätzliche destillative Reinigung des Lösungsmittels erforderlich macht. Enthält das Lösungsmittel zur Herstellung der Aminlösung Isocyanat, bilden sich beim Vermischen von Amin und Lösungsmittel

Harnstoffe, die als Feststoffe zum einen zu Verstopfung und zum anderen zu schlechter Produktqualität führen.

Bei der Herstellung von Isocyanaten im großtechnischen Maßstab in  
5 sogenannten Worldscale-Anlagen, das heißt Anlagen mit einer Kapazität von mindestens 160,000 Jahrestonnen Isocyanat, fallen große Mengen eines schwersiedenden Rückstandes an, welcher schwierig zu handhaben und teuer in der Entsorgung ist. Der Rückstand besteht  
10 zumeist aus Nebenprodukten, die durch Oligomerisierung, Polymerisation oder durch unerwünschte Neben- und Folgereaktionen gebildet werden. Durch Minimierung der thermischen Belastung und der Verweilzeit in den Destillationskolonnen, insbesondere denen zur Abtrennung des Isocyanats aus dem Reaktionsgemisch und der Reindestillation des Isocyanats, ist daher eine signifikante Vermin-  
15 derung des Schwersiederanfalls möglich.

Es war somit die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem insbesondere in großtechnischen Anlagen die Abtrennung des Isocyanats aus dem Reaktionsgemisch  
20 und die Reindestillation des Isocyanats unter solchen Bedingungen durchgeführt wird, daß der Schwerprodukthanfall minimiert wird und das Isocyanat in guter Qualität anfällt.

Es wurde überraschenderweise ein Verfahren zur Abtrennung von  
25 Isocyanaten aus Reaktionsmischungen und Reindestillation der Isocyanate in großtechnischen Anlagen gefunden, bei welchem mit weniger Apparaten bei gleicher Reinheit des gewünschten Isocyanats ein geringerer Schwersiederanfall erreicht werden kann und das unten näher beschrieben ist.

30 Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen in einem Reaktor, gegebenenfalls Abtrennung des verwendeten Lösungsmittels und der nachfolgenden Abtrennung und Reinigung des Isocyanats aus  
35 der Reaktionsmischung, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung und Reinigung des Isocyanats in einer Kolonne bei einem Kopfdruck von 1-950 mbar, bevorzugt 5-50 mbar, besonders bevorzugt 10-20 mbar, und einer Sumpftemperatur von 90-250°C, bevorzugt 120-170°C, besonders bevorzugt 130-150°C, durchgeführt wird, und  
40 die Kolonne bevorzugt im Gegenstrom von Gas und Flüssigkeit betrieben wird. Der Rein-Isocyanat-Strom wird bevorzugt flüssig oder gasförmig in einem Seitenabzug der Kolonne abgenommen.

## 5

Besonders geringer Schwerprodukthanfall wird erzielt, wenn die Verweilzeit im Sumpf der Kolonne nicht größer als sechs Stunden, bevorzugt nicht größer als vier Stunden, bezogen auf den Sumpf- abzug, ist.

5

- Die Zuführung des Reaktionsgemisches erfolgt vorteilhaft im unteren Teil der Kolonne, bevorzugt kann die Kolonne auch nur mit einem reinen Verstärkungsteil ohne Abtriebsteil ausgestattet sein. Als Einbauten kommen die bekannten Einbauten von Destilla-  
10 tions- und Rektifikationskolonnen zum Einsatz. Es kann u.a. eine Boden- oder eine Packungskolonne zum Einsatz kommen. Als Böden können beispielsweise Sieb-, Ventil-, Glocken- oder Dualflowböden und bei Packungen z.B. Blech-, Gewebe- oder Gitterpackungen aller Art verwendet werden. Besonders vorteilhaft sind Packungen, da  
15 sie einen geringen Druckverlust aufweisen. Füllkörperschüttungen sind jedoch weniger geeignet, aber nicht prinzipiell ausgeschlossen. Als Packungstypen können beispielsweise Sulzer BX, Sulzer CY, Sulzer Mellapak, Sulzer Mellapak Plus, Montz A3, Glitsch 4A, Kühni Rombopak, und andere. verwendet werden. Als Sumpfumlaufver-  
20 dampfer können prinzipiell alle Arten von Verdampfertypen eingesetzt werden, wobei Fallfilmverdampfer, Langrohrverdampfer oder Dünnschichtverdampfer besonders vorteilhaft sind, da sich mit ihnen eine produktschonende Verdampfung realisieren läßt. Es ist vorteilhaft, wenn die Kolonne mit einer vertikalen Trennwand aus-  
25 gestattet ist. Aus energetischen Gründen und um das Produkt zu schonen und so den Schwerprodukthanfall zu minimieren, kann es vorteilhaft sein, der erfindungsgemäß verwendeten Kolonne eine ein- oder mehrstufige Verdampfung vorzuschalten. Auch eine Zwischenverdampfung ist vorteilhaft. Bei der Vorverdampfung wird der  
30 Flüssigkeitszulauf einem Verdampfer zugeführt und dadurch teilweise oder ganz verdampft. Der Dampf- und gegebenenfalls der verbliebene Flüssigkeitsstrom wird der Kolonne zugeführt. Bei einer Zwischenverdampfung wird die Flüssigkeit entsprechend von einem Boden oder Sammler der Kolonne entnommen und einem Wärmetauscher  
35 zugeführt. Sowohl die Vorverdampfung als auch die Zwischenverdampfung können ein- oder mehrstufig ausgeführt werden. Der Kopfkondensator kann extern gestaltet oder in die Kolonne integriert sein. Es können Rohrbündel- wie auch Plattenapparate zum Einsatz kommen.
- 40
- Prinzipiell kann das verwendete Lösungsmittel noch in der Reaktionsmischung, die in die erfindungsgemäß verwendete Kolonne enthalten sein. Es ist jedoch vorteilhaft, zumindest einen Teil davon vorher abzutrennen. Dies kann beispielsweise in einer  
45 vorgeschalteten Kolonne oder einer ähnlichen Trenneinrichtung erfolgen.

## 6

Am Kopf der Kolonne fallen u.a. Chlorwasserstoff, Phosgen, Lösungsmittel, chlorierte Nebenprodukte und Inerte wie Stickstoff und Kohlendioxid an.

- 5 Das am Sumpfaustrag der Kolonne abgezogene Schwerprodukt enthält hochsiedende oligomere und polymere Verbindungen, typischerweise zumeist Harnstoffe, Polyharnstoffe, Isocyanurate, Uretidione, Carbodiimide sowie nicht vollständig abgetrenntes Isocyanat.
- 10 Wenn das ausgeschleuste Sumpfprodukt der Kolonne noch Isocyanat enthält, kann dieses vorteilhaft zur Gewinnung des im Rückstand noch verbliebenen Isocyanats in einem weiteren Apparat, bevorzugt einer Kolonne, bei einem Druck von 1-500 mbar, bevorzugt 5-25 mbar, und einer Temperatur von 100-225°C, bevorzugt 110-140°C, bis auf eine Konzentration von < 10 Gew.-% bezüglich des Feedstroms der ersten Kolonnen abgereichert werden. Der Sumpfaustrag dieser Kolonne kann noch einmal aufgearbeitet werden, um weiteres Rest-Isocyanat aus dem Schwerprodukt zu gewinnen. Alle so erhaltenen Isocyanatfraktionen können der ersten 20 Kolonne zur Reinigung des Isocyanats wieder zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für die Aufarbeitung von Toluylendiisocyanat (TDI), Methylen-diphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI) Prinzipiell können auch andere Isocyanate so gereinigt werden.

- Besonders gut geeignet ist dieses Verfahren zur Herstellung von TDI. Gerade TDI neigt zur Ausbildung von Schwerprodukten, die 30 sehr schwierig zu handhaben sind und die unter Umständen die Verfügbarkeit von TDI-Anlagen mindern. Durch die erfindungsgemäße Ausgestaltung der Parameter der Kolonne zur Abtrennung des TDI kann die Ausbildung der Feststoffe merklich zurückgedrängt werden. Dieser Effekt macht sich besonders bei großtechnischen Anlagen mit einer Kapazität von mindestens 160,000 Jahrestonnen 35 bemerkbar.

Die Erfindung soll an dem nachstehenden Beispiel näher erläutert werden.

40

Beispiel:

- Von einem Reaktionsaustrags aus der Synthese von Toluylendiisocyanat (TDI) ausgehend von Toluylendiamin (TDA) und Phosgen, von 45 dem das Lösungsmittel abgetrennt worden ist, wurde dem unteren Teil einer Destillationskolonne mit 50 mm Durchmesser zugeführt. Die Kolonne war mit 12 Schüssen Gitterpackung (Kühni Rombopak 9M,

## 7

Länge eines Schusses 630 mm) gepackt. Die Sumpftemperatur betrug 145°C und der Kopfdruck 15 mbar abs. Als Verdampfer wurde ein Dünnschichtverdampfer eingesetzt. Die Zusammensetzung des Zulaufs (1,14 kg/h) war 1,1 kg/h (96,5 Gew.-%) TDI inklusive schwersiederender TDI-Homologen, 0,02 kg/h (1,8 Gew.-%) Uretidion und 0,02 kg/h (1,8 Gew.-%) chlorierte Nebenprodukte sowie geringe Mengen Leichtsieder wie Chlorwasserstoff, Phosgen, und andere. An einem Seitenabzug der Kolonne wurden 1,0 kg/h (99,9 Gew.-%) TDI mit geringen Mengen (0,001 kg/h, 0,1 Gew.-%) chlorierter Nebenprodukte entnommen. Am Kopf der Kolonne wurden hinter dem Kopfkondensator, einem Rohrbündelapparat mit 13 Rohren, 0,018 kg/h Leichtsieder, vorwiegend Chlorwasserstoff und Phosgen, gasförmig entnommen und einer alkalischen Wäsche zur Vernichtung zugeführt. Das im Wärmetauscher anfallende Kondensat des Brüden wurde als Rücklauf auf den Kopf der Kolonne gegeben. Am Sumpf der Kolonne wurden 0,12 kg/h entnommen und einer einstufigen Verdampfung, die bei 5 mbar und 115°C betrieben wurde, zugeführt. Es wurden 0,06 kg/h TDI dampfförmig entnommen, kondensiert und mit dem anderen, am Seitenabzug der ersten Kolonne gewonnen TDI, vereinigt. Der zurückbleibende teerartige Rückstand wurde der Verbrennung zugeleitet.

25

30

35

40

45



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten durch Umsetzung von  
5 Aminen mit Phosgen in einem Reaktor und die nachfolgende  
Abtrennung und Reinigung des Isocyanats aus der Reaktions-  
mischung, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtrennung und  
Reinigung des Isocyanats in einer Kolonne bei einem Kopfdruck  
10 von 1-950 mbar, bevorzugt 5-50 mbar, besonders bevorzugt  
10-20 mbar, und einer Sumpftemperatur von 90-250°C, bevorzugt  
120-170°C, besonders bevorzugt 130-150°C, durchgeführt wird,  
und die Kolonne im Gegenstrom von Gas und Flüssigkeit betrie-  
ben wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der  
Rein-Isocyanat-Strom in einem Seitenabzug der Kolonne flüssig  
oder gasförmig abgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass  
20 die Kolonne eine vertikale Trennwand aufweist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass das Sumpfprodukt der Kolonne noch Isocyanat  
25 enthält, welches in einem weiteren Apparat bei einem Druck  
von 1-500 mbar, bevorzugt 5-25 mbar, und einer Temperatur von  
100-225°C, bevorzugt 110-140°C, bis auf eine Konzentration von  
< 10 Gew.-% bezüglich des Feedstroms der ersten Kolonne, ab-  
gereichert wird.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass der Kolonne eine ein- oder mehrstufige Ver-  
dampfung vorgeschaltet ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-  
35 zeichnet, dass eine Zwischenverdampfung an der Kolonne durch-  
geführt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass als Verdampfer für die Kolonne, die Vorver-  
40 dampfung und die Zwischenverdampfung ein Durchlaufverdampfer,  
vorzugsweise ein Fallfilmverdampfer, Langrohrverdampfer oder  
Dünnschichtverdampfer verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kolonne mit einer Blech-, Gewebe- oder Gitterpackung gepackt ist.
- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verweilzeit im Sumpf der Kolonne nicht größer als sechs Stunden, bevorzugt nicht größer als vier Stunden, bezogen auf den Sumpfabzug, ist.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsmischung im unteren Teil der ersten Kolonne zur Abtrennung des Isocyanats zugeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Isocyanat Toluyldiisocyanat (TDI),  
15 Methyldiphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethyldiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI) ist.

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/14186

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07C263/10 C07C263/20 C07C265/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 5 849 947 A (KEGGENHOFF BERTHOLD ET AL) 15 December 1998 (1998-12-15) <b>Example 2</b>	1,2,4,5, 8,10,11 1-11
X Y	US 3 405 040 A (EWALD RAYMOND M) 8 October 1968 (1968-10-08) <b>Column 2, lines 9-17, example 1</b>	1,5,7-11 1-11
X Y	WO 99 40059 A (SCHWARZ HANS VOLKMAR ;SEYFERT WILFRIED (BE); BASF AG (DE); PENZEL) 12 August 1999 (1999-08-12) <b>Page 10, line 16 - Page 11, line 15; Page 16, lines 14-31</b>	1,8,10, 11 1-11
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 April 2004

Date of mailing of the international search report

22/04/2004

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fitz, W

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	DE 21 24 498 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND CO.) 3 August 1972 (1972-08-03) Page 7, second last paragraph - Page 9, first paragraph; examples ---	1,8,10, 11 1-11
X Y	US 3 140 305 A (LOWENSTEIN JACK G) 7 July 1964 (1964-07-07) Column 3, line 18 - Column 4, line 70 ---	1,4,8, 10,11 1-11
A	US 3 410 888 A (HAMMOND PHILIP D) 12 November 1968 (1968-11-12) cited in the application examples -----	1

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/14186

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5849947	A	15-12-1998	DE 19528781 A1 BR 9603278 A CA 2182654 A1 CN 1332149 A CN 1149579 A , B CZ 9602299 A3 DE 59609285 D1 EP 1090906 A1 EP 0757034 A1 ES 2176380 T3 JP 9052873 A PL 315490 A1 PT 757034 T RU 2202537 C2 US 6472564 B1	06-02-1997 12-05-1998 05-02-1997 23-01-2002 14-05-1997 12-02-1997 11-07-2002 11-04-2001 05-02-1997 01-12-2002 25-02-1997 17-02-1997 30-09-2002 20-04-2003 29-10-2002
US 3405040	A	08-10-1968	NONE	
WO 9940059	A	12-08-1999	DE 19804915 A1 AU 2621799 A BR 9907634 A CA 2320477 A1 CN 1290245 T DE 59905323 D1 WO 9940059 A1 EP 1270544 A1 EP 1053222 A1 ES 2198894 T3 JP 2002502838 T PT 1053222 T US 2002132953 A1 US 6433219 B1	12-08-1999 23-08-1999 14-11-2000 12-08-1999 04-04-2001 05-06-2003 12-08-1999 02-01-2003 22-11-2000 01-02-2004 29-01-2002 30-09-2003 19-09-2002 13-08-2002
DE 2124498	A	03-08-1972	CA 998060 A1 DE 2124498 A1 FR 2091813 A5 GB 1331541 A JP 51033091 B US 3729386 A	05-10-1976 03-08-1972 14-01-1972 26-09-1973 17-09-1976 24-04-1973
US 3140305	A	07-07-1964	NONE	
US 3410888	A	12-11-1968	NONE	

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C263/10 C07C263/20 C07C265/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	US 5 849 947 A (KEGGENHOFF BERTHOLD ET AL) 15. Dezember 1998 (1998-12-15) Beispiel 2	1,2,4,5, 8,10,11 1-11
X Y	US 3 405 040 A (EWALD RAYMOND M) 8. Oktober 1968 (1968-10-08) Spalte 2, Zeilen 9-17; Beispiel 1	1,5,7-11 1-11
X Y	WO 99 40059 A (SCHWARZ HANS VOLKMAR ;SEYFERT WILFRIED (BE); BASF AG (DE); PENZEL) 12. August 1999 (1999-08-12) Seite 10, Zeile 16 - Seite 11, Zeile 15; Seite 16, Zeilen 14-31	1,8,10, 11 1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. April 2004

Abschließungsdatum des internationalen Recherchenberichts

22/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fitz, W

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	DE 21 24 498 A (E.I. DUPONT DE NEMOURS AND CO.) 3. August 1972 (1972-08-03) Seite 7, zweitletzter Absatz – Seite 9, erster Absatz; Beispiele	1, 8, 10, 11 1-11
X Y	----- US 3 140 305 A (LOWENSTEIN JACK G) 7. Juli 1964 (1964-07-07) Spalte 3, Zeile 18 – Spalte 4, Zeile 70	1, 4, 8, 10, 11 1-11
A	----- US 3 410 888 A (HAMMOND PHILIP D) 12. November 1968 (1968-11-12) in der Anmeldung erwähnt Beispiele -----	1

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/14186

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5849947	A	15-12-1998	DE 19528781 A1 06-02-1997
			BR 9603278 A 12-05-1998
			CA 2182654 A1 05-02-1997
			CN 1332149 A 23-01-2002
			CN 1149579 A ,B 14-05-1997
			CZ 9602299 A3 12-02-1997
			DE 59609285 D1 11-07-2002
			EP 1090906 A1 11-04-2001
			EP 0757034 A1 05-02-1997
			ES 2176380 T3 01-12-2002
			JP 9052873 A 25-02-1997
			PL 315490 A1 17-02-1997
			PT 757034 T 30-09-2002
			RU 2202537 C2 20-04-2003
			US 6472564 B1 29-10-2002
US 3405040	A	08-10-1968	KEINE
WO 9940059	A	12-08-1999	DE 19804915 A1 12-08-1999
			AU 2621799 A 23-08-1999
			BR 9907634 A 14-11-2000
			CA 2320477 A1 12-08-1999
			CN 1290245 T 04-04-2001
			DE 59905323 D1 05-06-2003
			WO 9940059 A1 12-08-1999
			EP 1270544 A1 02-01-2003
			EP 1053222 A1 22-11-2000
			ES 2198894 T3 01-02-2004
			JP 2002502838 T 29-01-2002
			PT 1053222 T 30-09-2003
			US 2002132953 A1 19-09-2002
			US 6433219 B1 13-08-2002
DE 2124498	A	03-08-1972	CA 998060 A1 05-10-1976
			DE 2124498 A1 03-08-1972
			FR 2091813 A5 14-01-1972
			GB 1331541 A 26-09-1973
			JP 51033091 B 17-09-1976
			US 3729386 A 24-04-1973
US 3140305	A	07-07-1964	KEINE
US 3410888	A	12-11-1968	KEINE